

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

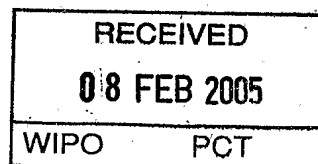
10 2004 001 457.4

Anmeldetag:

08. Januar 2004

Anmelder/Inhaber:BASF Aktiengesellschaft,
67056 Ludwigshafen/DE**Bezeichnung:**Verfahren zur Herstellung von
Phthalocyaninen**IPC:**

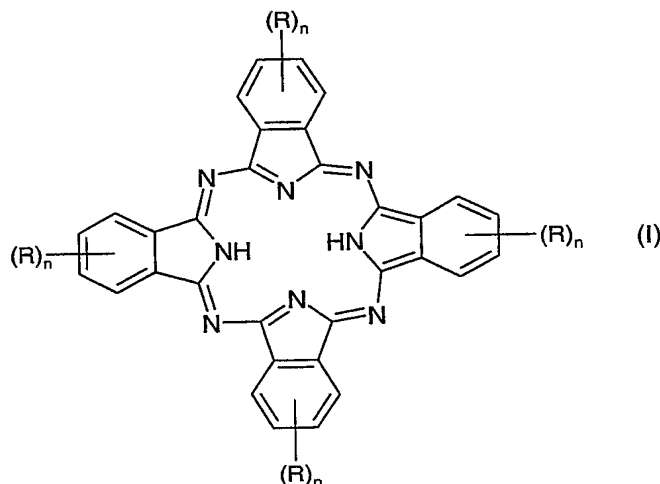
C 07 D 487/22

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 11. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

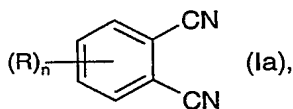
Klostermeyer

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von metallfreien Phthalocyaninen der Formel I



durch Umsetzung eines ortho-Phthalodinitrils der Formel Ia



in einem inerten Lösungsmittel mit einer Siedetemperatur von wenigstens 120°C (unter Normaldruck) in Gegenwart von Ammoniak,

wobei in Formel I bzw. Ia die Variable n Werte von 1, 2, 3 oder 4 annehmen kann und die Reste R einen gegebenenfalls mit ein oder zwei C₁-C₈-Alkylgruppen substituierten fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring bezeichnen, der über ein Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden ist und der noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann,

dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids oder Alkalimetallcarbonats durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, den Mo-

2

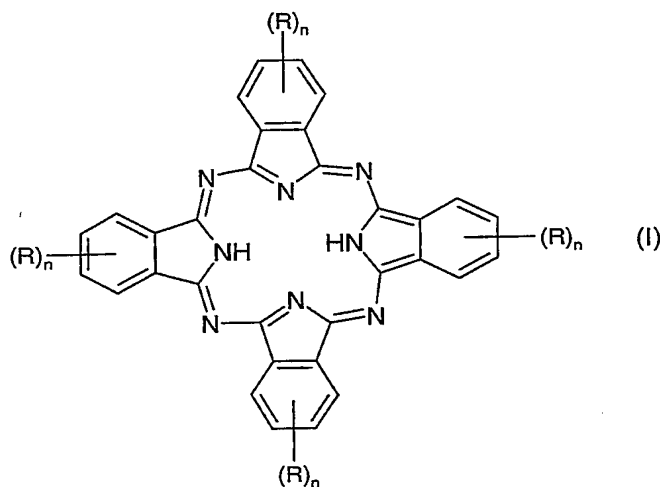
no- und Di(C₁-C₄-alkyl)ethern der zuvor genannten Diole, 2-Di(C₁-C₄-alkyl)aminoethanol und 3-Di(C₁-C₄-alkyl)aminopropanol.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als inertes Lösungsmittel 3-Dimethylaminopropanol oder n-Butylglykol verwendet werden.
- 10 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalimetallhydroxid oder Alkalimetallcarbonat Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat verwendet werden.
- 15 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass n in den Formeln I und Ia den Wert 1 annimmt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R einen mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen substituierten sechsgliedrigen gesättigten stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring bezeichnen, der über ein Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden ist und der noch ein weiteres Stickstoffatom enthalten kann.
- 20 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R einen mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen substituierten Piperidin- oder Piperazinring bezeichnen, der über das Ringstickstoffatom bzw. eines der beiden Ringstickstoffatome an den Benzolring gebunden ist.

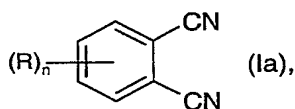
Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von metallfreien Phthalocyaninen der Formel I



- 10 durch Umsetzung eines ortho-Phthalodinitrils der Formel Ia



- 15 in einem inerten Lösungsmittel mit einer Siedetemperatur von wenigstens 120°C (unter Normaldruck) in Gegenwart von Ammoniak,

- wobei in Formel I bzw. Ia die Variable n Werte von 1, 2, 3 oder 4 annehmen kann und die Reste R einen gegebenenfalls mit ein oder zwei C₁-C₈-Alkylgruppen substituierten fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring be-
20 zeichnen, der über ein Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden ist und der noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann,

- welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Alkali-
25 metallhydroxids oder Alkalimetallcarbonats durchgeführt wird.

2

- Die Herstellung von metallfreien Phthalocyanin erfolgt in der Regel in einem hochsiedenden Lösungsmittel ausgehend von Isoindolenindiimin, wie etwa in der Schrift US 3,509,146 beschrieben, oder ausgehend von o-Phthalodinitril oder Isoindolenindiimin in Gegenwart einer Base, beispielsweise Ammoniak, wie etwa in P. J. Brach, S. J. Grammatica, O. A. Ossanna und L. Weinberger, J. Heterocyclic Chem. 7 (1970), 1403 - 1405 ausgeführt.

- Die Herstellung von metallfreien Phthalocyaninen der Formel I in Anlehnung an die Herstellungsverfahren, wie sie in den zuvor genannten Schriften dargelegt sind, führt jedoch zu unbefriedigenden Ausbeuten. So konnte beispielsweise das 1(4),8(11),15(18), 22(25)-Tetra(3-methylpiperidino)-phthalocyanin ausgehend von 3-(3-Methylpiperidino)-phthalodinitril nach der Vorschrift von P. J. Brach et al. zwar in hoher Reinheit, aber nur in einer geringen Ausbeute von 37 % erhalten werden.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit welchem metallfreie Phthalocyanine der Formel I in hoher Reinheit und Ausbeute hergestellt werden können. Diese Aufgabe wurde durch das eingangs beschriebene Verfahren gelöst.
- Bei den Resten R der Formeln I und Ia handelt es sich um gegebenenfalls mit ein oder zwei C₁-C₈-Alkylgruppen substituierte fünf- oder sechsgliedrige gesättigte stickstoffhaltige heterocyclische Ringe, welche über ein geeignetes Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden sind und noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten können.

- Bevorzugt handelt es sich bei den Resten R um gegebenenfalls mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen substituierte sechsgliedrige gesättigte stickstoffhaltige heterocyclische Ringe, welche über ein Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden sind und noch ein weiteres Stickstoffatom enthalten können.

- Beispiele solcher heterocyclischen Ringe sind Pyrrolidin-1-yl, 2- oder 3-Methylpyrrolidin-1-yl, 2,4-Dimethyl-3-ethylpyrrolidin-1-yl, Pyrazolidin-1-yl, 2-, 3-, 4- oder 5-Methylpyrazolidin-1-yl, Imidazolidin-1-yl, 2-, 3-, 4- oder 5-Methylimidazolidin-1-yl, Oxazolidin-3-yl, 2-, 4- oder 5-Methyloxazolidin-3-yl, Isoxazolidin-2-yl, 3-, 4- oder 5-Methylisoxazolidin-2-yl, Piperidin-1-yl, (C₁-C₄-Alkyl)piperidin-1-yl, wie 2-, 3-, 4-Methyl- oder -Ethylpiperidin-1-yl, 2,6-Dimethylpiperidin-1-yl, Piperazin-1-yl, 4-(C₁-C₄-

3

Alkyl)piperazin-1-yl, wie 4-Methyl- oder 4-Ethylpiperazin-1-yl, Morpholin-4-yl, Thiomorpholin-4-yl oder Thiomorpholin-4-yl-S,S-dioxid ab.

5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei R um mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen substituierte Piperidin-1-yl- oder Piperazin-1-yl-Reste.

10 C₁-C₈- bzw. C₁-C₄-Alkylgruppen als mögliche Substituenten der heterocyclischen Ringe sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Hept-3-yl, Octyl, 2-Ethylhexyl und Isooctyl.

15 Grundsätzlich ist verfahrensgemäß die Verwendung von Mischungen von verschiedenen Verbindungen der Formel Ia möglich, welche sich jeweils in den Werten von n und/oder der chemischen Natur ihrer Reste R und/oder deren relativen Positionen zu den Nitrilgruppen des Phthalodinitrils voneinander unterscheiden.

20 Vorzugsweise handelt es sich bei der Verbindung der Formel Ia jedoch um eine Reinverbindung mit gegebenem Wert der Variablen n, wobei für n gleich 2, 3 oder 4 die Reste R vorzugsweise identisch sind.

Besonders bevorzugt nimmt in Formel I bzw. Ia die Variable n den Wert 1 an.

25 Erwähnt sei in diesem Zusammenhang noch, dass nicht nur für chemisch verschiedene Reste R sondern auch im letzteren, bevorzugten Fall identischer Reste R die resultierende Verbindung der Formel I aus einem Gemisch von Stellungsisomeren bestehen kann. Dies wird in den nachfolgenden Beispielen (vgl. "B) Umsetzung in n-Butylglykol") exemplarisch ausgeführt.

30 Als inerte Lösungsmittel kommen alle dem Fachmann aus dem Stand der Technik für die Herstellung von metallfreien Phthalocyaninen bekannten Lösungsmittel in Frage sofern sie eine Siedetemperatur von wenigstens 120°C (unter Normaldruck) besitzen.

35 Bevorzugt setzt man im erfindungsgemäßen Verfahren Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, den Mono- und Di(C₁-C₄-alkyl)ethern der zuvor genannten Diole, 2-Di(C₁-C₄-alkyl)aminoethanol und 3-Di(C₁-C₄-alkyl)aminopropanol. Als C₁-C₄-Alkylreste der Mono- und Di(C₁-C₄-alkyl)ether der ge-

nannten Diole sowie der 2-Di(C₁-C₄-alkyl)aminoethanole und 3-Di(C₁-C₄-alkyl)amino-
propanole kommen in Betracht Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-
Butyl, tert.-Butyl. Bei den Alkylresten handelt es sich im Falle der Mono- und Diether in
der Regel um Methyl oder n-Butyl, im Falle der Aminoalkohole um Methyl. Vorteilhaft
5 finden die Monoether der genannten Diole und 3-Di(C₁-C₄-alkyl)aminopropanole Ver-
wendung.

Bei der Auswahl eines spezifischen Lösungsmittels aus der zuvor genannten Gruppe
ist natürlich zusätzlich die Maßgabe zu beachten, dass es eine Siedetemperatur von
10 wenigstens 120°C besitzen muss.

Besonders bevorzugt sind n-Butylglykol und 3-Dimethylamino-propanol.

Als Alkalimetallhydroxid oder Alkalimetallcarbonat finden bevorzugt Natriumhydroxid,
15 Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, besonders bevorzugt Natrium-
hydroxid und Kaliumcarbonat Verwendung.

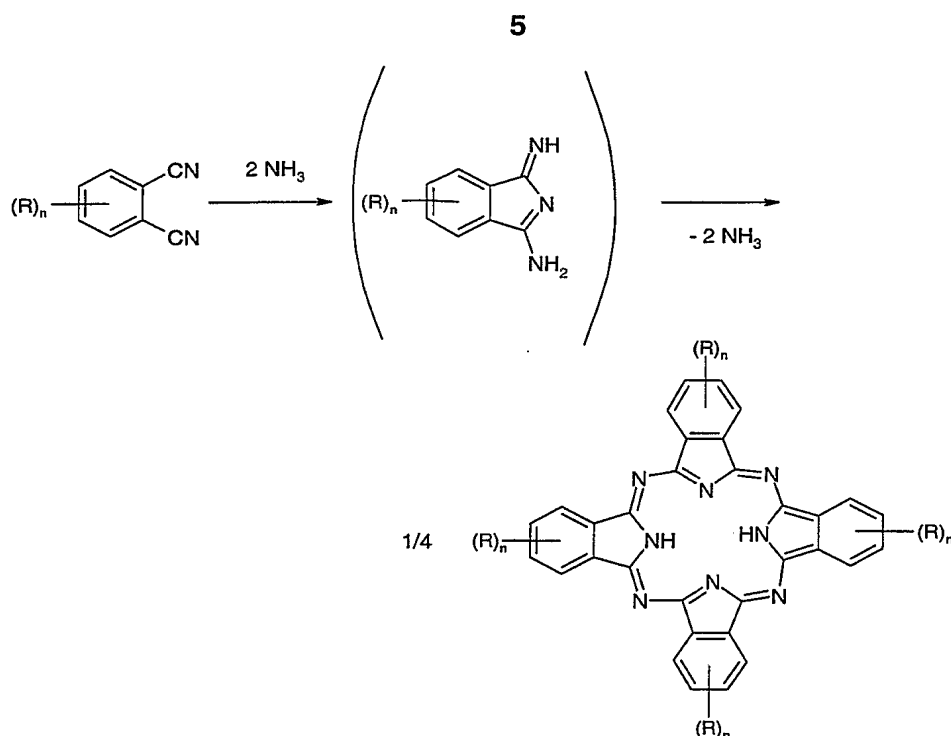
Verfahrensgemäß wird üblicherweise eine der genannten Basen zugesetzt, es können
jedoch auch Mischungen aus zwei oder mehreren Basen Verwendung finden.

20 Der Anteil der Base oder Basenmischung beträgt üblicherweise 0,5 bis 10 mol-%, vor-
zugsweise 1 bis 6 mol-%, bezogen auf die Molzahl der Verbindung der Formel Ia.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird üblicherweise in gängigen Reaktoren mit ent-
sprechenden Rührvorrichtungen sowie gegebenenfalls die Durchmischung verbes-
sernden Einbauten, wie etwa Strömungsbrechern, durchgeführt.

Der Ammoniak wird üblicherweise mit konstantem Volumenstrom am Boden des Reak-
tors in die Reaktionsmischung eingeleitet. Die Eichung der pro Zeiteinheit dosierten
30 Ammoniakmenge kann hierbei mittels üblicher Methoden, z.B. durch Auffangen in ver-
dünnter Essigsäure und anschließende Titration, vorgenommen werden.

Die Menge an Ammoniak beträgt vorzugsweise mindestens zwei Moläquivalente bezo-
gen auf die Molzahl an Verbindung der Formel Ia, da davon ausgegangen wird, dass
35 der Ammoniak entsprechend der nachfolgenden chemischen Gleichung katalytisch
wirkt:



Die Dauer der Ammoniak-einleitung liegt üblicherweise bei mehreren Stunden. Als Orientierungshilfe können hierbei die im Labormaßstab seitens der Anmelderin durchgeführten Versuche dienen. Beispielsweise wurde sowohl in einem 500-ml-Rundkolben mit Blattrührer als auch in einem 2-l-Reaktor mit Scheibenrührer und Strömungs-
 5 brechern die Mindestmenge von zwei Moläquivalenten Ammoniak nach einer Gesamteinleitungsdauer von 9 Stunden (2 Stunden während der Aufheizphase und 7 Stunden bei Endtemperatur) erreicht, wobei die Eingassung getaucht am Boden des Kolbens
 10 bzw. Reaktors erfolgte.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise zwischen 140 und 170°C, doch lässt sich die für ein spezifisches, inertes Lösungsmittel am besten geeignete Reaktionstemperatur vom Fachmann in einfacher Weise durch routinemäßige Vorversuche ermitteln.

Beispielsweise wurden in Versuchen der Anmelderin mit den Lösungsmitteln 3-Dimethylaminopropanol und n-Butylglykol die größten Ausbeuten bei Reaktionstemperaturen von etwa 150 °C und 160°C respektive ermittelt.

Das Verhältnis von Verbindung der Formel Ia (Molzahl) zu inertem Lösungsmittel (Volumen) liegt üblicherweise bei etwa zwei Mol zu einem Liter, kann jedoch im Einzelfall sowohl über- als auch unterschritten werden.

Beispiele:

Herstellung von 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-(3-methylpiperidino)-phthalocyanin:

5 A) Umsetzung in 3-Dimethylaminopropanol:

225.3 g (1.00 mol) 3-(3-Methylpiperidino)-phthalodinitril wurden in 500 ml 3-Dimethylaminopropanol bei Raumtemperatur unter Rühren (150 U/min) in einem 2-l-Planschliffkessel eingetragen. Anschließend gab man 4.85 g (0.035 mol; 3.5 mol-%) Kaliumcarbonat zu. Insgesamt 34.1 g (2.00 mol) Ammoniak wurden in die Reaktionsmischung über ein Tauchrohr 9 Stunden (2h während der Aufheiz- und 7h während der Reaktionsphase) lang mit einem Volumenstrom von ca. 83 ml/min eingegast, wobei die Reaktionsmischung auf eine Endtemperatur von 150°C erhitzt und 15 Stunden bei dieser Temperatur gehalten wurde. Danach kühlte man die schwarze Reaktionslösung auf 50°C ab und versetzte innerhalb von 2 Stunden unter Rühren mit 1000 ml Methanol, um den beim Abkühlen entstandenen Feststoff vollständig auszufällen. Die Suspension wurde eine Stunde lang bei 50°C nachgerührt, dann auf Raumtemperatur gekühlt und über eine Nutsche filtriert. Der Filterkuchen wurde erst mit 800 ml Methanol, dann mit 1000 ml Wasser gewaschen und schließlich trockengesaugt.

20

Nach dem Trocknen bei 60°C im Vakuum wurde ein schwarzes Pulver in einer Ausbeute von 170.4 g (70 % d.Th. bezogen auf die Reinsubstanz) erhalten.

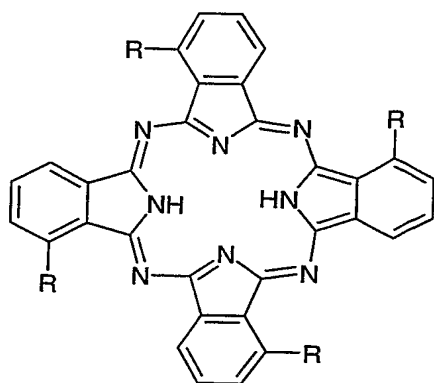
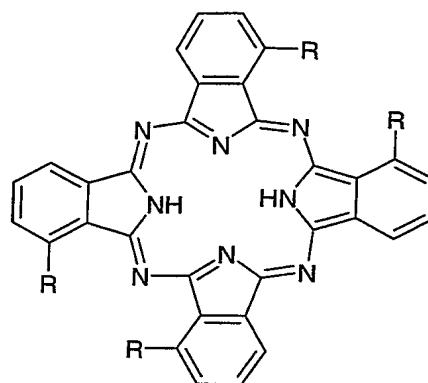
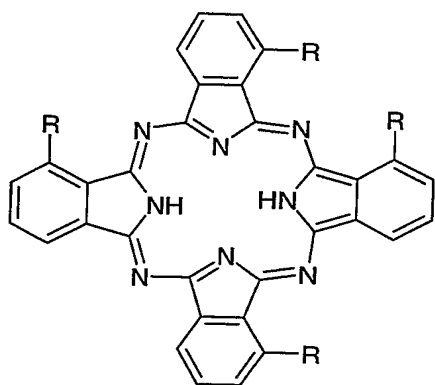
25

Eine dreimal aus 3-Dimethylaminopropanol und einmal aus n-Butylglykol umkristallisierte Probe war praktisch analysenrein. Die Elementaranalyse ergab:

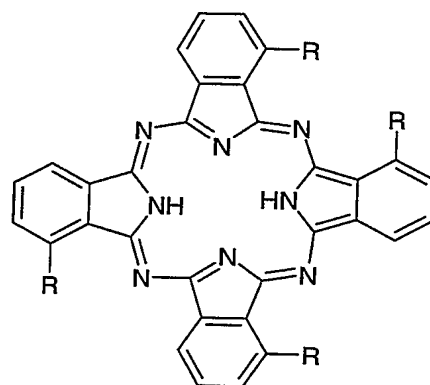
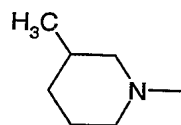
$C_{56}H_{62}N_{12}$	ber.	C 74.47%	H 6.92%	N 18.61%
(903.2 g/mol)	gef.	C 74.8%	H 6.9%	N 18.2%

30 B) Umsetzung in n-Butylglykol:

Wurde anstelle des 3-Dimethylaminopropanols für die Umsetzung als inertes Lösungsmittel n-Butylglykol verwendet und als Endtemperatur 160°C eingestellt (bei ansonsten unveränderten übrigen Parametern gegenüber der Versuchsführung gemäß A)), so erhielt man vergleichbare Ausbeuten und Reinheiten an dem gewünschten Produkt, welches (wie auch gemäß A) als Mischung verschiedener Stellungsisomere der nachfolgenden Strukturen vorlag:

 C_{4h}  D_{2h}  C_{2v}

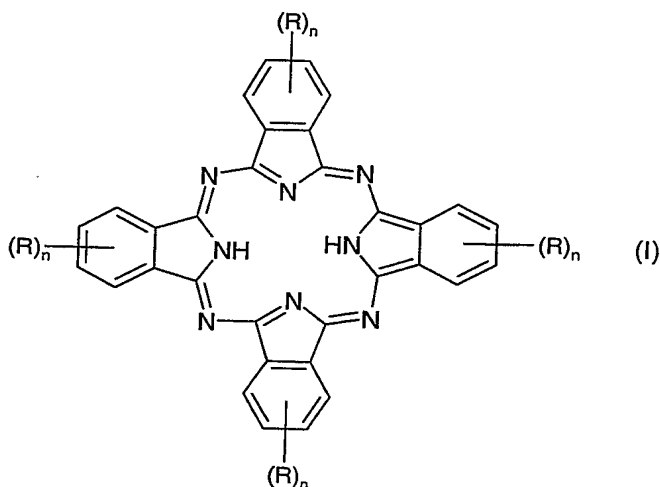
R =

 C_s

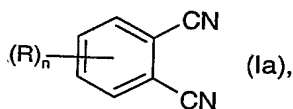
Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninen

Zusammenfassung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von metallfreien Phthalocyaninen der Formel I



- 10 durch Umsetzung eines ortho-Phthalodinitrils der Formel Ia



- 15 in einem inerten Lösungsmittel mit einer Siedetemperatur von wenigstens 120°C (unter Normaldruck) in Gegenwart von Ammoniak, wobei in Formel I bzw. Ia die Variable n Werte von 1, 2, 3 oder 4 annehmen kann und die Reste R einen gegebenenfalls mit ein oder zwei C₁-C₈-Alkylgruppen substituierten fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring bezeichnen, der über ein Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden ist und der noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome oder
- 20 ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids oder Alkalimetallcarbonats durchgeführt wird.